

폐금속광산 수계에 침전된 철산화광물의 미량원소 분산특성

강민주^{1),2)*} · 이평구¹⁾

1. 서론

최근 연구에 의하면 산성광산배수와 침출수의 수질은 광산지역의 수문학, 지질 및 지화학적 등에 의해 영향을 받으며, 물리화학적 특성(즉, pH, Eh, 등)의 변화에 따라 2차 광물로 침전(공침)되거나 회석, 흡착, 치환 등의 지구화학적 반응에 의하여 이동이 제어됨으로써 자연적으로 저감화되는 것으로 알려져 있다(Frau, 2000; Mascaro et al., 2001). 따라서 광산배수와 침출수의 영향으로 오염된 폐광산 지역 수계에 침전된 침전물이 지표수에 용해된 미량원소의 거동에 미치는 역할에 대한 지구화학적 연구가 필요하다. 따라서 이번 연구는 폐광산 지역 집수구역 내 수계에 침전된 침전물의 미량원소 함량 및 침전물에 함유된 미량원소의 지구화학적 존재형태에 대한 연구를 수행하여 용존 미량원소의 이동을 제어하는 효과를 평가하고자 하였다.

2. 시료채취 및 화학분석

제2연화광산, 인대광산, 세창광산 및 함창광산의 침출수 및 광산배수에 영향을 받는 하천수계에 침전된 침전물을 2005년 4월에서 8월 사이에 채취하였으며, 채취 후 아이스박스에 저장하여 실험실로 운반하였다. 실내에서 침전물은 나뭇잎 등 유기물을 제거한 뒤 냉동 건조 방법으로 건조한 뒤 구성광물을 동정하였으며 미량원소 함량을 분석하였다. 침전물에 대한 전함량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1 g을 왕수법으로 처리하였으며, 침전물에 함유된 미량원소의 지구화학적 존재형태에 대한 연구는 Tessier et al.(1979)를 이용하여 분석하였다. 화학처리된 시료의 미량원소 분석은 고려대학교 전략광물센터 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL), 침전물에 대한 광물학적 동정을 위한 X-선 회절분석(Rigaku model D/Max-2200)은 강원대학교의 산업광물은행에서 실시하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 침전물의 광물학적 성분

연화광산에서 채취한 침전물은 주로 철(수)산화광물로 페리하이드라이트(ferrihydrite)와 침철석(goethite)으로 구성되어 있었으며, 기타 맥석광물로 석영, 일라이트(illite), 카올리나이트(kaolinite) 및 미량으로 시료에 따라 사장석(plagioclase), 녹니석(chlorite), 방해석(calcite), 석고(gypsum) 등이 산출되었다. 이외 인대광산, 세창광산 및 함창광산에서 채취한 침전물은 철(수)산화광물로 페리하이드라이트와 침철석 및 슈워트마나이트(schwertmannite)가 산출되었으며, 기타 맥석광물로 석영, 일라이트 및 카올리나이트 등이 산출되었다.

3.2. 침전물의 미량원소 함량

연화광산에서 채취한 침전물의 미량원소 함량은 Zn이 485-3,321 $\mu\text{g/g}$ (평균 2,166 μg

주요어: 철산화광물, 미량원소, 겔보기분산계수, 이동도

1) 한국지질자원연구원 (pklee@kigam.re.kr)

2) 충북대학교 지구환경과학과(1nanikka@hanmail.net)

/g), As 365-3,363 $\mu\text{g/g}$ (평균 1,091 $\mu\text{g/g}$), Pb n.d.-406 $\mu\text{g/g}$ (평균 80 $\mu\text{g/g}$), Cu 46-118 $\mu\text{g/g}$ (평균 73 $\mu\text{g/g}$), Cd n.d.-64 $\mu\text{g/g}$ (평균 7 $\mu\text{g/g}$)이 검출되었다. 인대광산의 경우에는 Cu 4,601-26,945 $\mu\text{g/g}$ (평균 16,426 $\mu\text{g/g}$), Zn 2,978-19,196 $\mu\text{g/g}$ (평균 15,236 $\mu\text{g/g}$), As 6,800-9,492 $\mu\text{g/g}$ (평균 8,000 $\mu\text{g/g}$), Pb n.d.-1,349 $\mu\text{g/g}$ (평균 506 $\mu\text{g/g}$), Cd 156-292 $\mu\text{g/g}$ (평균 253 $\mu\text{g/g}$), 세창광산의 경우에는 Zn 25,526-183,931 $\mu\text{g/g}$ (평균 117,246 $\mu\text{g/g}$), As 15,369-53,176 $\mu\text{g/g}$ (평균 36,852 $\mu\text{g/g}$), Pb 2,539-8,195 $\mu\text{g/g}$ (평균 5,111 $\mu\text{g/g}$), Cu 1,146-2,616 $\mu\text{g/g}$ (평균 1,781 $\mu\text{g/g}$), Cd 478-2,156 $\mu\text{g/g}$ (평균 1,478 $\mu\text{g/g}$) 및 함창광산의 경우에는 As 18,802-71,789 $\mu\text{g/g}$ (평균 45,246 $\mu\text{g/g}$), Cd 409-1,590 $\mu\text{g/g}$ (평균 999 $\mu\text{g/g}$), Zn 299-851 $\mu\text{g/g}$ (평균 548 $\mu\text{g/g}$), Pb 274-490 $\mu\text{g/g}$ (평균 368 $\mu\text{g/g}$), Cu 32-271 $\mu\text{g/g}$ (평균 138 $\mu\text{g/g}$)이었다.

3.3. 침전물 및 지표수의 미량원소 함량을 이용한 분산계수(K_D) 특성

지표수 시료의 미량원소 함량과 각 시료 채취 지점의 침전물에서의 함량사이의 관련성을 걸보기분산계수(apparent distribution coefficient: $K_D = [MS]/[ML]$)로 표현할 수 있다. 여기서 [MS]과 [ML]은 각각 고체 침전물에 함유된 미량원소 함량과 지표수에서의 용해된 미량원소 함량을 나타내며, 자연로그(log)값으로 표시하였다. 지표수의 Fe 함량은 콜로이드 형태로 존재하는 함량이 많은 것으로 알려져 있으므로 Fe의 걸보기분산계수 값을 계산하지 않았다(Lee et al., 1997). 연화광산, 인대광산 및 세창광산 수계 지표수에서 대부분 Pb와 As 함량이 검출되지 않았으므로 Pb와 As의 걸보기분산계수 값을 계산할 수 없었으며, 이는 두 원소가 침전물에 의해 완전하게 제거되었음을 지시한다. 한편 함창광산의 경우에는 두 원소의 Pb와 As의 걸보기분산계수값이 각각 3.1-3.2와 2.3-4.5이었다.

Zn의 걸보기분산계수값은 일부 지표수에서 검출한계 이하였던 것을 제외하면 세창광산 3.5-5.0, 연화광산 3.0-4.5, 인대광산 2.8-3.6, 함창광산 0.3이었다. Cd는 세창광산 3.9-5.3, 인대광산 3.9-4.2, 함창광산 2.8-3.4이었으며, 연화광산의 경우에는 지표수 중 Cd이 검출한계 이하였다. Cu는 인대광산 3.7-5.3, 함창광산 1.1-2.1이었고 연화광산 및 세창광산에서는 지표수 중 Cu 함량이 검출한계 이었다. 걸보기분산계수 값을 이용한 각 미량원소의 상대적인 이동도(mobility)를 추정하면 As와 Pb는 입자형태(particulate)로 수반되고 $\text{Cu} > \text{Zn} = \text{Cd}$ 임을 지시한다. 이는 As와 Pb가 침전물에 의해 잘 제거되지만 Zn, Cu 및 Cd는 완전하게 제거되지는 못하는 것을 의미한다.

3.4. 침전물에서의 미량원소의 지구화학적 존재형태

침전물에서의 As의 지구화학적 존재형태는 FV(residual fraction)이 97.9-100%로 안정한 것으로 나타났다. Pb는 주로 FV 40.3-68.9% 및 FIV(organic and sulfide fraction) 21.4-59.7%이었으며 일부시료에서 FIII(amorphous Fe and Mn oxide fraction)와 FI(exchangeable fraction)에서 검출되었다. Zn는 전체함량의 39.8-86.6%가 FIII과 수반되며, FII로 존재하는 형태도 0.0-35.3%이었다. Cd와 Cu는 각각 전체함량의 98.6-100%와 67.2%-100%가 FIII과 수반되었다. 지구화학적으로 Fe-As 및 Mn-Zn, Cd, Cu의 존재형태가 밀접한 상관성을 보이고 있다.

4. 결론

인대, 세창, 연화 및 함창광산에서 채취한 침전물은 주로 철(수)산화광물로 페리하이드라이트와 침철석으로 구성되어 있었으며, 기타 맥석광물로 석영, 일라이트, 카올리나이트, 사

장석, 녹니석, 방해석, 석고 등이 산출되었다. 침전물의 미량원소 함량은 Zn 299-183,931 $\mu\text{g/g}$, As 365-71,789 $\mu\text{g/g}$, Pb n.d.-8,195 $\mu\text{g/g}$, Cu 32-26,945 $\mu\text{g/g}$ 및 Cd n.d.-2,156 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 결 보기분산계수 값을 이용한 각 미량원소의 상대적인 이동도를 추정하면 As와 Pb는 입자형태로 수반되고 Cu>Zn=Cd임을 지시한다. 이는 As와 Pb가 침전물에 의해 잘 제거되지만 Zn, Cu 및 Cd는 완전하게 제거되지는 못하는 것을 의미한다. 지구화학적 존재형태 연구결과, Fe-As 및 Mn-Zn/Cd/Cu의 존재형태가 밀접한 상관관계를 보이고 있었으며, 추후 다른 광산의 시료를 보완하여 정밀연구를 수행할 필요가 있다.

5. 참고문헌

- 1) Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineral. Mag.*, v. 64, p. 995-1006.
- 2) Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C., and Ildefonse, J.P. (1997) Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, *Sci. Total Environ.*, v. 201, p. 1-15.
- 3) Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne(southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact*, *Environ. Geol.*, v. 41, p. 417-429.
- 4) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-850.